



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Kathrin MICHL, et al.

GAU: 1773

SERIAL NO: 10/724,692

EXAMINER:

FILED: December 2, 2003

FOR: PULVERULENT FORMALDEHYDE-FREE BINDER COMPOSITION AND USE THEREOF FOR  
THERMAL CURING OF SUBSTRATES

**REQUEST FOR PRIORITY**

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
GERMANY	102 58 441.9	December 13, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

(B) Application Serial No.(s)  
 are submitted herewith  
 will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Corwin Paul Umbach  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Corwin P. Umbach, Ph.D.  
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 58 441.9

**Anmeldetag:** 13. Dezember 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung und deren Anwendung zum thermischen Härten von Substraten

**IPC:** C 08 J, C 08 L, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 3. Dezember 2003  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
Im Auftrag

  
Letang

BASF Aktiengesellschaft

13. Dezember 2002  
B02/0459 IB/KO/BrD/bmo/arw

5

**Pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung und deren Anwendung zum thermischen Härten von Substraten**

10 Die vorliegende Erfindung betrifft eine pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung insbesondere für fasrige und/oder körnige Substrate.

15 Gleichermaßen betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Binden von fasrigen und/oder körnigen Substraten mit Hilfe einer pulverförmigen, formaldehydfreien Zusammensetzung und die nach diesem Verfahren erhältlichen Produkte. Des weiteren hat die vorliegende Erfindung die Verwendung einer pulverförmigen, formaldehydfreien Bindemittelzusammensetzung als Bindemittel für fasrige und/oder körnige Substrate zum Ge- genstand.

20 Unter Bindemitteln versteht man Produkte, die gleich- oder verschiedenartige Stoffe miteinander verbinden. Je nach Struktur unterscheidet man anorganische oder organische bzw. natürliche oder synthetische Bindemittel. Das Abbinden, also das miteinander Verbinden von Stoffen, erfolgt durch physikalisches Trocknen (wässrige oder organische Lösungen, Polymerdispersionen), durch Erstarren oder starken Viskositätsanstieg (schmelzen), durch 25 chemische Reaktion (reaktives System auf Kunststoffbasis; trocknende Öle mit Zusatz von Sikkativen; Carbonatisierung, wie beispielsweise bei Kalkmörtel) oder durch Hydratisierung (hydraulische Bindemittel, Zement). Zahlreiche Bindemittel sind aus dem Stand der Technik bekannt.

30 Die DE-A 199 59 415 betrifft ein Verfahren zur Vorbildung von Fasermaterialien vorzugsweise aus Glas-, Polyamid- und Kohlenstofffasern durch eine pulverförmige Bindemittelzusammensetzung, die aus einem pulverförmigen Mischpolymerisat und einem pulverförmigen Vernetzer besteht. Das pulverförmige Mischpolymerisat wird durch Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe umfassend Vi-

nylester, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylaromaten und Vinylchlorid hergestellt. Die pulverförmige Bindemittelzusammensetzung wird mit den zu bindenden Substraten vermischt und erwärmt, wobei die Vorbildung eintritt. Ein Nachteil dieser aus dem Stand der Technik bekannten Bindemittelzusammensetzung besteht darin, dass sie den gebundenen Substraten eine recht geringe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit insbesondere im Feuchtklima verleiht. Darüber hinaus weist das Bindemittel unter wasserfreien Anwendungsbedingungen nur einen geringen Tack auf. Für eine Definition des Tacks wird auf die Druckschrift A. Zosel, E. Wistuba, *J. Adhesion SCI Technol.*, Vol. 11, 1997, „The Effect of Bond Formation on the Tack of Polymers“ verwiesen.

10

Die EP-A 0 687 317 betrifft die Verwendung von vernetzbaren, redispergierbaren Dispersionspulvern auf der Basis von Vinylester-Copolymerisaten oder (Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten als Bindemittel zur Trockenbindung von Fasermaterialien. Als Vernetzer wird ein ethylenisch ungesättigtes, vernetzend wirkendes Comonomer verwendet. Nachteilig bei diesen Bindemittelzusammensetzungen sind die geringe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit insbesondere im Feuchtklima sowie der nicht ausreichende Tack der Bindemittelzusammensetzung.

20

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittel für Substrate, wie z. B. Formkörper, bereit zu stellen. Diese Bindemittel sollen sich vorzugsweise für fasrige und/oder körnige Substrate, wie beispielsweise Reisbaumwolle, Naturfasern etc., eignen. Insbesondere sollen die Bindemittel dem gebundenen Produkt eine hohe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit auch im Feuchtklima verleihen. Dabei soll das Bindemittel unter wasserfreien Anwendungsbedingungen einen ausreichenden Tack aufweisen. Außerdem soll das pulverförmige Bindemittel eine hohe Lagerstabilität aufweisen.

25

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Binden von fasrigen und/oder körnigen Substraten bereit zu stellen, bei dem das gebundene Produkt eine hohe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit auch im Feuchtklima erhält. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Formkörper bereit zu stellen, die durch Binden von fasrigen und/oder körnigen Substraten hergestellt werden und die eine hohe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit auch im Feuchtklima aufweisen.

35

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Bereitstellung einer pulverförmigen, formaldehydfreien Bindemittelzusammensetzung, enthaltend

a) ein pulverförmiges Copolymer aufgebaut aus Maleinsäureanhydrid und mindestens einem  $\alpha$ -Olefin als Komponente A; sowie

5 b) mindestens einen pulverförmigen Vernetzer, der mindestens zwei reaktive Gruppen aufweist, die mit den Carbonylgruppen des Maleinsäureanhydrids reagieren können, als Komponente B; sowie

c) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

10 Eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen pulverförmigen, formaldehydfreien Bindemittelzusammensetzung enthält vorzugsweise

a) ein pulverförmiges Copolymer aufgebaut aus 25 Mol.-% bis 50 Mol.-%, bezogen auf das Copolymer, Maleinsäureanhydrid, mindestens ein  $\alpha$ -Olefin und/oder Styrol als Komponente A'; sowie

15 b) mindestens einen pulverförmigen Vernetzer, der mindestens zwei reaktive Gruppen aufweist, die mit den Carbonylgruppen des Maleinsäureanhydrids reagieren können als Komponente B; sowie

20 c) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.

Bei der zweiten Ausführungsform ist bevorzugt, wenn das Copolymer (Komponente A') aus Maleinsäureanhydrid und Styrol aufgebaut ist.

25 Die erfindungsgemäßen pulverförmigen, formaldehydfreien Bindemittelzusammensetzungen eignen sich insbesondere für fasrige und/oder körnige Substrate. Unter einer Faser wird erfindungsgemäß ein lang gestrecktes Aggregat verstanden. Beispiele für erfindungsgemäß geeignete fasrige Substrate sind Mineral-, Steinwoll-, Glas-, Holz-, Hanf-, Sisal-, Jute-, Flachs-, Textil-, Woll-, Baumwoll-, Cellulose- und synthetische Fasern (z. B. Polyester, Nylon). Beispiele für erfindungsgemäß geeignete körnige Substrate sind Holzschnitzel, Korkgranulat, Sand (Kernsandbindung für Gussformen) und Aluminiumoxide (Schleifmaterialien).

35 Die erfindungsgemäßen Bindemittel sind pulverförmig, so dass nach dem Binden der insbesondere fasrigen und/oder körnigen Substrate die resultierenden Produkte, insbesondere Formkörper, vorzugsweise nicht mehr getrocknet werden müssen, so wie es bei den wäss-

riegen Bindemittelzusammensetzungen des Standes der Technik der Fall ist. Darüber hinaus enthalten die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen kein Formaldehyd, so dass bei der Herstellung der gebundenen Produkte als auch bei deren späterem Gebrauch keine Emissionen von Formaldehyd auftreten.

5

### **Komponente A und Komponente A'**

Der Anteil an Maleinsäureanhydrid in dem Copolymer (Komponente A) beträgt im Allgemeinen 25 Mol.-% bis 50 Mol.-%, bevorzugt 40 Mol.-% bis 50 Mol.-%, besonders bevorzugt 50 Mol.-%, bezogen auf das Copolymer. Der Anteil an  $\alpha$ -Olefin in dem Copolymer (Komponente A) beträgt im Allgemeinen 50 Mol.-% bis 75 Mol.-%, bevorzugt 50 Mol.-% bis 60 Mol.-%, besonders bevorzugt 50 Mol.-%, bezogen auf das Copolymer.

Der Anteil an Maleinsäureanhydrid in dem Copolymer (Komponente A') beträgt im Allgemeinen 25 Mol.-% bis 50 Mol.-%, bevorzugt 40 Mol.-% bis 50 Mol.-%, besonders bevorzugt 50 Mol.-%, bezogen auf das Copolymer. Der Gehalt an  $\alpha$ -Olefin und Styrol einerseits oder der Gehalt an  $\alpha$ -Olefin oder Styrol andererseits (Komponente A') beträgt im Allgemeinen 50 bis 75 Mol.-%, bevorzugt 50 bis 60 Mol.-%, besonders bevorzugt 50 Mol.-%, bezogen auf das Copolymer.

20

Die Komponente A der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung umfasst mindestens ein  $\alpha$ -Olefin. Die Komponente A der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung kann aber auch mehrere unterschiedliche  $\alpha$ -Olefine aufweisen. Erfindungsgemäß geeignete  $\alpha$ -Olefine sind im Allgemeinen die C<sub>4</sub>- bis C<sub>32</sub>- $\alpha$ -Olefine, bevorzugt C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>- $\alpha$ -Olefine, besonders bevorzugt C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefine, ganz besonders bevorzugt Isobuten und Diisobuten. Entsprechendes gilt für das  $\alpha$ -Olefin in der Komponente A'.

25

Der Anteil des Copolymers (Komponente A bzw. Komponente A') in der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung beträgt im Allgemeinen 5 Gew.-% bis 95 Gew.-%, bevorzugt 40 Gew.-% bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Bindemittelzusammensetzung.

Der Erweichungspunkt des in der Komponente A verwendeten Copolymers der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung liegt im Allgemeinen zwischen 40 °C und 250 °C, bevorzugt zwischen 70 °C und 220 °C, besonders bevorzugt zwischen 90 °C und 200 °C.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ ) des Copolymers der Komponente A in der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung liegt im Allgemeinen zwischen 200 g/mol und 50.000 g/mol, bevorzugt zwischen 500 g/mol und 20.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 3.000 g/mol und 10.000 g/mol. Die Ermittlung von  $M_n$  erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie.

5

### Komponente B

Geeignete Vernetzer (Komponente B) der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung sind pulvelförmige Verbindungen, welche zwei oder mehrere reaktive Gruppen enthalten, die mit den Carbonylgruppen des Maleinsäureanhydrids reagieren können. Geeignet sind hierfür beispielsweise polyfunktionelle Alkohole, polyfunktionelle Amine, Moleküle, die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthalten, Thiole, hydroxyterminierte Polymere, Epoxide, Isocyanate, Organohalogenverbindungen, Aziridine, Carbodiimide, Oxa-  
10 zoline, Aminosilane und Hydroxyalkylamine.

15

Der erfindungsgemäß verwendete Vernetzer ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trimethylolpropan, 1,6-Hexandiol, Pentaerythrit, Neopentylglykol, L-Lysin, Sorbit und Polyvinylalkohol.

20

Der Anteil des Vernetzers (Komponente B) in der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung beträgt im Allgemeinen 5 Gew.-% bis 95 Gew.-%, bevorzugt 10 Gew.-% bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Bindemittelzusammensetzung.

25

Der Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Vernetzers (Komponente B) liegt im Allgemeinen zwischen 40 °C und 270 °C, bevorzugt zwischen 70 °C und 220 °C, besonders bevorzugt zwischen 90 °C und 200 °C.

30

Die pulvelförmige Bindemittelzusammensetzung kann gegebenenfalls zusätzlich mindestens einen Vernetzungskatalysator enthalten. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um einen sauren Katalysator oder eine Lewissäure. Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator ist vorzugsweise para-Toluolsulfonsäure. Weitere erfindungsgemäß Vernetzungskatalysatoren sind Katalysatoren auf der Basis von organischen Verbindungen, welche quarternäre Gruppen von Elementen der 5. Hauptgruppe des PSE enthalten. Bevorzugt sind pulvelförmige Katalysatoren, welche sich von Triphenylphosphonium-Halogeniden oder quarternären Ammoniumverbindungen ableiten. Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-,  
35

Propyl-, Butyl-Triphenylphosphonium-Bromid bzw. die entsprechenden Iodide und Chloride. Geeignet sind auch Triphenylphosphonium-Halogenide mit substituiertem Alkylrest wie 2-Carboxyethyl-, 3-Bromopropyl- oder Formylmethyl-Triphenylphosphoniumbromid. Geeignete quarternäre Ammoniumverbindungen sind Tetrabutylammonium-, Benzyltrimethylammonium-, Methyltributylammonium-Salze. Wenn ein Vernetzungskatalysator in der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung enthalten ist, so ist er im Allgemeinen in Mengen von 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung, enthalten.

10

### Komponente C

15

20

Die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung kann gegebenenfalls zusätzlich als Komponente C weitere Zusatzstoffe enthalten. Hierzu zählen insbesondere Antiblockmittel, Antischaummittel, Emulgatoren, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Füllstoffe, Fungizide, Haftmittel, Hydrophobierungsmittel, Insektizide, Katalysatoren, Pigmente, Rheologiehilfsmittel, Verdickungsmittel, Verfilmungsmittel, Weichmacher und Zusatzvernetzer. Die Komponente C kann in einer Menge von im Allgemeinen 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung, enthalten sein.

### Bindemittelzusammensetzung

25

30

35

In der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung beträgt die Differenz zwischen dem Erweichungspunkt des Copolymers (Komponente A) und dem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Vernetzers (Komponente B) im Allgemeinen weniger als 250 °C, bevorzugt weniger als 200 °C, besonders bevorzugt weniger als 180 °C.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung verringert sich das Speichermodul  $G'$  während des Aufheizens von im Allgemeinen 50 °C auf 300 °C, bevorzugt 50 °C bis 250 °C, besonders bevorzugt 80 °C bis 250 °C, zunächst mindestens einmal auf einen Wert  $\leq 10^8$  Pa, vorzugsweise  $\leq 10^7$  Pa, insbesondere  $\leq 10^6$  Pa, und erhöht sich danach wieder. Das Speichermodul  $G'$  wird mittels rheologischer Untersuchungen ermittelt, die in A. Franck, *Kunststoff Kompendium*, Vogel Buchverlag, 4. Auflage, 1996, S. 253 ff. beschrieben sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Binden von fasrigen und/oder körnigen Substraten. Dabei wird eine pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung mit fasrigen und/oder körnigen Substraten vermischt. Vorzugsweise unter Temperaturerhöhung und gegebenenfalls unter Zusatz eines Vernetzungskatalysators werden die Substrate dann durch die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung gebunden. Von Vorteil ist bei diesem Verfahren insbesondere, dass kein Lösemittel, wie beispielsweise Wasser, für das Binden von Substraten benötigt wird, so dass ein anschließendes Trocknen der gebundenen Substrate vorzugsweise nicht notwendig ist. Bezuglich der fasrigen und/oder körnigen Substrate, die durch das erfindungsgemäße Verfahren gebunden werden können, wird auf obige Ausführung bezüglich der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung verwiesen.

Bei dem Vernetzungskatalysator handelt es sich vorzugsweise um einen sauren Katalysator oder eine Lewissäure. Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator ist vorzugsweise para-Toluolsulfonsäure. Weitere erfindungsgemäß zu verwendende Vernetzungskatalysatoren sind Katalysatoren auf der Basis von organischen Verbindungen, welche quarternäre Gruppen von Elementen der 5. Hauptgruppe des PSE enthalten. Bevorzugt sind pulverförmige Katalysatoren, welche sich von Triphenylphosphonium-Halogeniden oder quarternären Ammoniumverbindungen ableiten. Beispiele hierfür sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-Triphenylphosphonium-Bromid bzw. die entsprechenden Iodide und Chloride. Geeignet sind auch Triphenylphosphonium-Halogenide mit substituiertem Alkylrest wie 2-Carboxyethyl-, 3-Bromopropyl- oder Formylmethyl-Triphenylphosphoniumbromid. Geeignete quarternäre Ammoniumverbindungen sind Tetrabutylammonium-, Benzyltrimethylammonium-, Methyltributylammonium-Salze.

Vor der Verfestigung werden die fasrigen und/oder körnigen Substrate, die auch dreidimensionale Formen aufweisen können, ausgelegt. Die Verfahren hierzu sind bekannt und in erster Linie von der Anwendung, in der das verfestigte fasrige und/oder körnige Substrat eingesetzt wird, abhängig. Die fasrigen und/oder körnigen Substrate können mittels einer Mischung und darüber hinaus auch mit weiteren Techniken wie Luftlege-, Nasslege-, Direktspinn- oder Krempelvorrichtung ausgelegt werden. Gegebenenfalls können die in Form von Flächengebilden ausgelegten Substrate von der Verfestigung mit Bindemittel noch mechanisch verfestigt werden, beispielsweise durch Kreuzlegen, Nadeln oder Wasserstrahlverfestigung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die formaldehydfreie, pulverförmige Bindemittelzusammensetzung in an sich bekannter Weise auf das, gegebenenfalls mechanisch

vorverfestigte fasrige und/oder körnige Substrat aufgestreut, eingestreut (beispielsweise durch Krempelwatten), eingerüttelt oder direkt mit der Faser vermischt.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren müssen Bindezeit und -temperatur an das System aus Substrat und Bindemittel angepasst werden. So kann das erfindungsgemäße Verfahren für ein bestimmtes System beispielsweise für 1 h bei 230° C oder aber für 24 h bei 120° C durchgeführt werden. Erfindungsgemäß ist also vorgesehen, dass Bindezeit und -temperatur in gegenseitiger Abhängigkeit variiert werden können.

Die Menge an erfindungsgemäßer Bindemittelzusammensetzung, die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, beträgt im Allgemeinen 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Substrat.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren aus fasrigen und/oder körnigen Substraten bestehenden Produkte, insbesondere Formkörper. Diese Formkörper weisen eine hohe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit insbesondere im Feuchtklima auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch die Verwendungen bzw. Anwendungen der erfindungsgemäßen formaldehydfreien, pulverförmigen Bindemittelzusammensetzung insbesondere für fasrige und/oder körnige Substrate.

Bezüglich der fasrigen und/oder körnigen Substrate wird auf obige Ausführung verwiesen.

Die vorliegende Erfindung zeigt eine Reihe von Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik:

So eignet sich die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung insbesondere für fasrige und/oder körnige Substrate. Die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung ist formaldehydfrei, so dass weder die Bindemittelzusammensetzung an sich noch die mit ihr hergestellten, gebundenen Produkte, insbesondere Formkörper, unter Feuchtigkeits- und/oder Wärmeeinwirkung Formaldehyd abgeben. Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen verleihen dem gebundenen Produkt eine hohe mechanische Festigkeit und Formbeständigkeit. Dieses gilt insbesondere im Feuchtklima. Die erfindungsgemäße Bindemittelzusammensetzung weist unter wasserfreien Anwendungsbedingungen einen hervorragenden Tack auf.

Weitere Ausgestaltungen, Abwandlungen und Variationen sowie Vorteile der vorliegenden Erfindung sind für den Fachmann beim Lesen der Beschreibung ohne weiteres erkennbar und realisierbar, ohne dass er dabei den Rahmen der vorliegenden Erfindung verlässt.

5 Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele veranschaulicht, welche die Erfindung jedoch keinesfalls beschränken.

### Ausführungsbeispiele

10 **Allgemeines**

Dynamisch-mechanische Messungen:

Die Messungen des Speichermoduls  $G'$  erfolgten mit einem deformationsgesteuerten modularen Rheometersystem der Firma Rheometrics Inc., Typ ARES. Dabei wurde ein Kraftaufnehmer von Typ 2K FRTN1 verwendet. Messanordnung: Parallel-Platte-Geometrie, Plattendurchmesser: 25 mm, Probendicke ca. 1 mm. Das Speichermodul  $G'$  wurde in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, wobei die Messfrequenz 1 Hz und die Heizrate 1 °C/Minute betrug. Die Menge an erfindungsgemäßer Bindemittelzusammensetzung, die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet wird, beträgt im Allgemeinen 5 bis 70 Gew.-% bevorzugt 5 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 50 Gew. %, bezogen auf das Substrat.

Gelpermeationschromatographie:

Es wurde eine Kombination aus 4 Trennsäulen (innerer Durchmesser jeweils 7.8 mm Länge jeweils 30 cm, Säulentemperatur jeweils 35 °C) mit folgenden Trennmaterialien verwendet:

30

Säule-Nr.	Trennmaterial	Ausschlußgrenze Polyethylenoxid
1	TSK G5000 PW xl	4.000 - 1.000.000
2	Waters Ultrahydrogel 1.000	1.000.000
3	Waters Ultrahydrogel 500	400.000
4	Waters Ultrahydrogel 500	400.000

- 10 -

Als Elutionsmittel wurde 0.008 m TRIS-Puffer (Tris-(hydroxymethyl)aminomethan, Merck, Darmstadt) bei pH = 7 in destilliertem Wasser unter Zusatz von 0.15 mol/L NaCl und 0.01 mol/L NaN<sub>3</sub> eingesetzt.

5

Es wurden jeweils 400 µL der Probenlösung injiziert.

Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 0.5 mL/min. Die Bodenzahl der Trennsäulen-Kombination bei dieser Durchflussgeschwindigkeit betrug 37.000.

10

Als Detektor wurde ein Differentialrefraktometer ERC 7510 der Fa. ERMA verwendet.



15

Die Auswertung wurde nach einem Durchflussvolumen von 39.6 mL (M(Na-PAA) ca. 642) abgebrochen (Integrationsgrenze). Die Integration der erhaltenen Chromatogramme erfolgte in Anlehnung an DIN 55672-1 mit einer Genauigkeit von  $\pm$  3%.

### **Vergleichsbeispiel**

20

Als Vergleichsbindemittel wurde Vinnex<sup>®</sup> LL572 von Wacker Polymer Systems GmbH verwendet. Vinnex<sup>®</sup> LL572 ist ein selbstvernetzendes Bindepulver auf Basis von Polyvinylacetat, welches zum Binden von Glas-, Natur- und Polyesterfasern empfohlen wird. Auf der Index 99 wurde Vinnex<sup>®</sup> LL572 als Bindemittel für Reißbaumwolle vorgestellt (Literatur: Index 99, 1999, Kohlhammer, „Dry Emulsion Binders“).

25

### **Beispiel 1**

30

Es wurde eine Bindemittelzusammensetzung aufgebaut aus 50 Gew.-% Maleinsäureanhydrid/Styrol-Copolymer (Molverhältnis = 1:3) und 50 Gew.-% Pentaerythrit als Vernetzer hergestellt.

### **Beispiel 2**

35

Es wurde eine Bindemittelzusammensetzung aufgebaut aus 50 Gew.-% Maleinsäureanhydrid/Isobuten-Copolymer (Molverhältnis = 1:1) und 50 Gew.-% Trimethylolpropan als Vernetzer hergestellt.

**Beispiel 3**

Es wurde eine Bindemittelzusammensetzung aufgebaut aus 50 Gew.-% Maleinsäureanhydrid/Diisobuten-Copolymer (Molverhältnis = 1:1) und 50 Gew.-% Primid XL 552 (Bisdiethanolamid der Adipinsäure) als Vernetzer hergestellt.

Alle vier Bindemittelzusammensetzungen wurden bezüglich ihrer Festigkeit und ihrer Durchbiegung unter unterschiedlichen Umgebungsbedingungen und unterschiedlicher Zeitdauer mit Schulnoten bewertet. Bei allen vier Beispielen wurde Reißbaumwolle als Substrat gebunden.

Parameter	Vergleichsbsp. 1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Preßtemperatur [°C]	200	200	200	200
Preßzeit [sec]	40/10/130*	40/10/130*	40/10/130*	40/10/130*
Preßdruck [bar]	50/0/200 <sup>#</sup>	50/0/200 <sup>#</sup>	50/0/200 <sup>#</sup>	50/0/200 <sup>#</sup>
Plattendicke [mm]	5,4	5.5	5.4	5.6
Festigkeitsbeurteilung nach Verpressen [Note 1-6]	6	1-	1-	1-
Festigkeitsbeurteilung nach 3 d, 120 °C [Note 1-6]	6	1-	1-	1-
Festigkeitsbeurteilung nach 3 d, 50 °C, 95% Luftfeuchtigkeit [Note 1-6]	6	1-	3	2
Beurteilung der Durchbiegung, 1 d, 120 °C, [mm]	6**	1.5	2	2
Beurteilung der Durchbiegung, 1 d, 50 °C, 95 % Luftfeuchtigkeit, [mm]	6**	2	5.5	5.5

\*Programm: 40 sec Anpressen/ 10 sec offene Presse/ 130 sec Pressen

#Programm: bei 50 bar Anpressen/ 0 bar offene Presse/ bei 200 bar Pressen

\*\* das Material ist extrem weich

Wie aus der Tabelle ersichtlich, weisen die erfundungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen gute bis sehr gute Festigkeits- und Durchbiegungswerte auf, während es bei der Zusammensetzung des Vergleichsbeispiels zu keiner Bindung kommt.

BASF Aktiengesellschaft

13. Dezember 2002  
B02/0459 IB/KO/BrD/bmo/arw**Patentansprüche**

5

1. Pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung, insbesondere für fasrige und/oder körnige Substrate, enthaltend
  - 10 a) ein pulverförmiges Copolymer aufgebaut aus Maleinsäureanhydrid und mindestens einem  $\alpha$ -Olefin als Komponente A; sowie
  - b) mindestens einen pulverförmigen Vernetzer, der mindestens zwei reaktive Gruppen aufweist, die mit den Carbonylgruppen des Maleinsäureanhydrids reagieren können, als Komponente B; sowie
  - 15 c) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.
2. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Maleinsäureanhydrid in dem Copolymer bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, beträgt.
- 20 3. Pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung, insbesondere für fasrige und/oder körnige Substrate enthaltend
  - 25 a) ein pulverförmiges Copolymer aus 25 Mol.-% bis 50 Mol.-%, bezogen auf das Copolymer, Maleinsäureanhydrid, mindestens ein  $\alpha$ -Olefin und/oder Styrol als Komponente A'; sowie
  - b) mindestens einen pulverförmigen Vernetzer, der mindestens zwei reaktive Gruppen aufweist, die mit den Carbonylgruppen des Maleinsäureanhydrids reagieren können als Komponente B; sowie
  - 30 c) gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe.
- 35 4. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Copolymers in der Bindemittelzusammensetzung 5 Gew.-% bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 Gew.-% bis 90 Gew.-%, insbesondere 40

Gew.-% bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Bindemittelzusammensetzung, beträgt und/oder der Anteil des Vernetzers in der Bindemittelzusammensetzung 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Bindemittelzusammensetzung, beträgt.

5

5. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\alpha$ -Olefin ein im Allgemeinen C<sub>4</sub>- bis C<sub>32</sub>- $\alpha$ -Olefine, bevorzugt C<sub>4</sub>- bis C<sub>16</sub>- $\alpha$ -Olefine, besonders bevorzugt C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>- $\alpha$ -Olefine, ganz besonders bevorzugt Isobuten und Diisobuten, ist.

10

6. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Erweichungspunkt des Copolymers zwischen 40 °C und 250 °C, bevorzugt zwischen 70 °C und 220 °C, besonders bevorzugt zwischen 90 °C und 200 °C, liegt.

15

7. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zahlenmittlere Molekulargewicht (M<sub>n</sub>) des Copolymers zwischen 200 g/mol und 50.000 g/mol, bevorzugt 500 g/mol und 20.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 3.000 g/mol und 10.000 g/mol, liegt.

20

8. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus polyfunktionellen Alkoholen, polyfunktionellen Aminen, Molekülen, die Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthalten, Thiolen, hydroxyterminierten Polymeren, Epoxiden, Isocyanaten, Organohalogenverbindungen, Aziridinen, Carbodiimiden, Oxazolinen, Aminosilanen und Hydroxylalkylaminen.

25

9. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Vernetzers zwischen 40 °C und 270 °C, bevorzugt zwischen 70 °C und 220 °C, besonders bevorzugt zwischen 90 °C und 200 °C, liegt.

30

10. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weitere Zusatzstoffe, insbesondere Antiblockmittel, Antischaummittel, Emulgatoren, Farbstoffe, Flammenschutzmittel, Füllstoffe, Fungizide, Haftmittel, Hydrophobierungsmittel, Insektizide, Katalysatoren, Pigmen-

35

te, Rheologiehilfsmittel, Verdickungsmittel, Verfilmungsmittel, Weichmacher und Zusatzvernetzer, enthält.

11. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Differenz zwischen dem Erweichungspunkt des Copolymers und dem Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Vernetzers im Allgemeinen weniger als 250 °C, bevorzugt weniger als 200 °C, besonders bevorzugt weniger als 180 °C, ist.
12. Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Speichermodul G' während des Aufheizens von 50 °C bis 300 °C, bevorzugt 50 °C bis 250 °C, besonders bevorzugt 80 °C bis 250 °C, sich zunächst mindestens einmal auf einen Wert  $\leq 10^8$  Pa, bevorzugt  $\leq 10^7$  Pa, besonders bevorzugt  $\leq 10^6$  Pa, verringert und sich danach wieder erhöht.
13. Verfahren zum Binden von fasrigen und/oder körnigen Substraten, wobei eine pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 mit fasrigen und/oder körnigen Substraten vermischt wird und diese gegebenenfalls unter Zusatz mindestens eines Katalysators vorzugsweise unter Temperaturerhöhung bindet.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator ein saurer Katalysator, vorzugsweise para-Toluolsulfonsäure, oder eine Lewissäure verwendet wird.
15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das fasrige und/oder körnige Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Steinwollfasern, Mineralfasern, Glasfasern, Holzfasern, Hanffasern, Sisalfasern, Jutefasern, Flachsfasern, Textilfasern, Wollfasern, Baumwollfasern, Cellulosefasern und synthetischen Fasern, insbesondere Polyester und Nylon, Holzschnitzeln, Korkgranulat, Sand, insbesondere Kernsand für Gussformen, Aluminiumoxide, insbesondere Schleifmaterialien.
16. Produkte, insbesondere Formkörper, erhältlich durch das Verfahren gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15.

17. Verwendung einer pulverförmigen Bindemittelzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 als Bindemittel für fasrige und/oder körnige Substrate.
18. Verwendung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das fasrige und/oder körnige Substrat ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Steinwollfasern, Mineralfasern, Glasfasern, Holzfasern, Hanffasern, Sisalfasern, Jutefasern, Flachsfasern, Textilfasern, Wollfasern, Baumwollfasern, Cellulosefasern und synthetischen Fasern, insbesondere Polyester und Nylon, Holzschnitzeln, Korkgranulat, Sand, insbesondere Kernsand für Gussformen, Aluminiumoxide, insbesondere Schleifmaterialien.

BASF Aktiengesellschaft

13. Dezember 2002  
B02/0459 IB/KO/BrD/bmo/arw

5

### **Zusammenfassung**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine pulverförmige, formaldehydfreie Bindemittelzusammensetzung aus

10

a) einem pulverförmigen Copolymer aus Maleinsäureanhydrid, mindestens einem  $\alpha$ -Olefin, gegebenenfalls Styrol; sowie

b) mindestens einem pulverförmigen Vernetzer; sowie

15

c) gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Binden von fasrigen und/oder 20 körnigen Substraten mithilfe der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzung sowie die daraus erhältlichen Formkörper.